

2. Zur Kenntnis des Brucins.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 10. II. 1890.)

I.

a) Einwirkung von Brom in Form von Bromwasser auf eine wässrige Lösung von Brucinhydrobromid.

Laurent¹ beschreibt ein Monobrombrucin, welches durch Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Brucin in verdünntem Alkohol mit Brom erhalten wurde. Es soll aus kleinen, bräunlichen Nadeln bestehen, und die bekannte Brucinreaktion — Rotfärbung durch Salpetersäure — nicht geben. Bei wiederholten, in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Haubner ausgeführten Versuchen ist uns die Darstellung dieses Körpers unter den von Laurent angegebenen Bedingungen nicht gelungen. Das Brucin zeigt ein von dem Strychnin durchaus verschiedenes Verhalten. Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Brucinhydrobromid soviel Bromwasser, daß auf 1 Mol. des Salzes 2 Atome Brom einwirken, so entsteht zunächst ein violetter, dann braun und zuletzt rein gelb werdender Niederschlag. Aus dem Filtrate von diesem fällt Ammoniak eine Base, welche aus unverändertem Brucin besteht. Der gelbe Niederschlag besitzt nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung eines Brucintribromids oder bromwasserstoffsäuren Brucindibromids.

0,2525 g gaben 0,2252 g AgBr, entspr. 37,95 Proz. Br.

0,2625 g gaben 0,2340 g AgBr, entspr. 37,93 Proz. Br.

Eine Verbindung der Formel $C_{28}H_{26}N_2O_4Br_3$ verlangt 37,85 Proz. Brom.

Die in der Kälte bereitete, gelb gefärbte Lösung in verdünntem Alkohol reagiert schwach alkalisch. An der Luft zerfließt die Verbindung allmählich zu einem intensiv rot gefärbten Syrup. Auf 150° erhitzt färbt sie sich unter Abgabe von Brom braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlung.

In Wasser löst sich das Bromid beim Erwärmen leicht mit kirschroter Farbe zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit auf. Engt

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 69, 14.

man diese auf ein kleines Volumen ein, so scheiden sich beim Erkalten wohl ausgebildete, farblose Krystalle aus. Diese wurden gesammelt, abgewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bilden sie weisse oder auch schwach bräunliche Tafeln, welche an der Luft rasch verwittern und in Wasser leicht löslich sind. Sie bestehen aus bromwasserstoffsauerm Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4HBr + 3H_2O$.

- I. 0,2055 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0235 g und gaben beim Glühen mit Ätzkalk 0,0728 g AgBr.
 II. 0,2595 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0265 g und gaben 0,0940 g AgBr.
 III. 0,2845 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0315 g und gaben 0,0991 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr + 3H_2O$:	I.	II.	III.
$H_2O = 10,21$ Proz.	11,43	10,21	11,07 Proz.
Br = 15,12 „	15,07	15,41	14,82 „
Berechnet für			
$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr$:			
Br = 16,84 Proz.	17,00	17,17	16,67 Proz.

Das aus diesem Salz durch Ammoniak abgeschiedene Brucin schmolz bei 178° .

0,1870 g der getrockneten Base gaben 0,4815 g $CO_2 = 70,22$ Proz. C und 0,1167 g $H_2O = 6,93$ Proz. H.

Die Formel des Brucins, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ verlangt 70,05 Proz. C. und 6,60 Proz. H.

Aus den tief rot gefärbten Mutterlaugen des Brucinhydrobromids scheiden sich nach weiterem Eindampfen neue Mengen desselben Salzes aus. Nach Entfernung dieser schieden sich aus der nun syrupförmigen Lauge nach längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle des Brucinsalzes mehr aus, worauf die Lauge im Wasserbade zur Trockne verdunstet wurde. Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff wurde hierbei ein rotbraunes, sehr hygroskopisches Pulver erhalten. Dasselbe ist amorph, in Äther und Chloroform nicht, in Wasser leicht zu einer tief rot gefärbten Flüssigkeit löslich, welche durch Silbernitrat nicht gefällt wird. Beim Erhitzen findet ohne zuvorige Schmelzung Zersetzung unter Aufblähen statt.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende auf die Formel eines Dibrombrucins stimmende Werte:

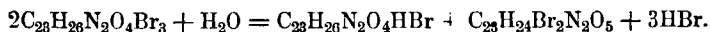
- I. 0,225 g gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1529 g AgBr.
 II. 0,2045 g gaben 0,1378 g AgBr.
 III. 0,3185 g gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome 0,5790 g CO₂ und 0,1160 g H₂O.

Berechnet für			Gefunden:		
C ₂₃ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₄ :			I.	II.	III.
C ₂₃ = 276	50	Proz.	—	—	49,58 Proz.
H ₂₄ = 24	4,35	„	—	—	4,05 „
Br ₂ = 160	28,98	„	28,92	28,67	— „
N ₂ = 28	5,08	„	—	—	— „
O ₄ = 64	11,59	„	—	—	— „
552 100,00 Proz.					

Bei Einwirkung größerer Mengen Brom als 2 Atome auf 1 Molekül Brucinhydrobromid entsteht nur ein gelber Niederschlag von den angegebenen Eigenschaften, während Ammoniak unverändertes Brucin nicht mehr aus dem Filtrate von diesem ausfällt. Was die Konstitution des gelben Produktes anbelangt, so läßt sich diese durch die Formeln C₂₃H₂₆N₂O₄Br₃ oder C₂₃H₂₆N₂O₄HBr · Br₂ wiedergeben. Für die Auffassung der Verbindung als Brucintribromid, C₂₃H₂₆N₂O₄Br₃, spricht die alkalische Reaktion ihrer weingeistigen Lösung, wogegen die Bildung eines Dibrombrucins beim Kochen der Verbindung mit Wasser für die Auffassung der Verbindung als bromwasserstoffsäures Brucindibromid spricht, denn eine solche würde sich gemäß der Gleichung:



zu bromwasserstoffsäuren Brucin, Dibrombrucin und Bromwasserstoff umsetzen können, während ein Brucintribromid beim Kochen mit Wasser nur eine Zersetzung unter Bildung von Dibromoxybrucin erleiden könnte:



Ob in der beschriebenen amorphen Verbindung ein Dibrombrucin oder ein Dibromoxybrucin vorliegt, läßt sich bei der hohen prozentischen Zusammensetzung beider Verbindungen und bei der schweren Verbrennlichkeit des Körpers durch die Analyse allein nicht entscheiden.

b) Einwirkung von Chlor auf Brucin.

Die bei der Einwirkung von Brom auf Brucinhydrobromid in wässriger Lösung erhaltenen Resultate ließen es angezeigt erscheinen, auch das Verhalten des Brucins gegen Chlor zu studieren.

Die Einwirkung des Chlors auf Strychnin haben bereits vor einigen Jahren G. Bouchardat und Ch. Richet¹ studiert und dabei Mono-, Di- und Trichlorstrychnin erhalten. Chlorhaltige Derivate des Brucins sind bislang nicht bekannt, dagegen wird schon lange Zeit die rote Färbung, mit welcher sich Brucin in Chlorwasser löst, als Identitätsreaktion der Base benutzt. Es war aber bisher niemals die Ursache dieser roten Färbung aufgeklärt.

Es wurden 10 g Brucin mit etwa 200 g Chlorwasser übergossen und bis zur Lösung kräftig geschüttelt. Die erhaltene nach Chlor riechende, klare und farblose, nach Verdunsten des überschüssigen Chlors aber tief rot gefärbte Lösung schied nach dem Ein dünsten auf ein kleines Volum Krystalle nicht ab und hinterließ beim Verdunsten zur Trockne unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein rotbraunes, amorphes, tief rot gefärbtes Pulver.

Dieses besitzt die Zusammensetzung eines Dichlorbrucins, ist in Äther, Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser mit tief roter Farbe leicht löslich. Diese Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt und auf Zusatz von Chlorwasser entfärbt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors tritt die rote Farbe wieder auf. Beim Erhitzen bläht sich das Dichlorbrucin, ohne zu schmelzen, auf und verbrennt sehr langsam.

- I. 0,2320 g lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0,1475 Ag Cl.
 II. 0,2720 g gaben 0,1716 g AgCl.
 III. 0,2170 g gaben 0,1326 g AgCl.
 IV. 0,2850 g gaben 0,6260 g CO₂ und 0,1361 g H₂O.
 V. 0,3150 g gaben 0,6900 g CO₂ und 0,1400 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:				
C ₂₃ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ :		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₂₃ = 276	59,61 Proz.	—	—	—	59,9	59,74 Proz.
H ₂₄ = 24	5,18 „	—	—	—	5,31	4,94 „
Cl ₂ = 71	15,33 „	15,73	15,61	15,12	—	—
N ₂ = 28	6,06 „	—	—	—	—	—
O ₄ = 64	13,82 „	—	—	—	—	—

Indem ich mir Mitteilungen über das chemische Verhalten des Dichlorbrucins gemeinsam mit dem über das Dibrombrucin vorbehalte, möchte ich an dieser Stelle nur noch darauf hinweisen, dafs das ver-

¹ Compt. rend. 91, 990.

schiedene Verhalten des Brucins und Strychnins gegen Chlorwasser benutzt wird, um Brucin vom Strychnin zu trennen, sobald in Gemischen beider das Strychnin durch die bekannte „Strychninreaktion“ erkannt werden soll. Dies gelingt nämlich nicht bei Anwesenheit von Brucin, indem dann nicht die violette, sondern nur die rote Färbung eintritt, welche Brucin mit verschiedenen Oxydationsmitteln giebt. Unterwirft man aber das Gemisch beider Alkaloide der Behandlung mit Chlorwasser, so geht Brucin in Form des leicht löslichen Dichlorbrucins in Lösung, worauf das zurückbleibende Strychninsalz mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die bekannte violette Färbung giebt.

3. Die Wertbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate.

Nach Untersuchungen von B. Holst und H. Beckurts.

Mitgeteilt von H. Beckurts.

(Eingegangen den 10. II. 1890.)

Die Strychnosamen verdanken ihre Wirkung dem Gehalte an Strychnin und Brucin, welche, obschon in der Art der physiologischen Wirkung kein bedeutender Unterschied zwischen beiden besteht, im Grade der Giftigkeit sehr von einander abweichen. Nach Falk¹ wirkt das Brucinnitrat $38\frac{1}{2}$ mal schwächer als das Strychninnitrat, während andere Forscher, welche vielleicht ein Strychnin enthaltendes Brucin benutzten, die Wirkung des Brucins allerdings stärker fanden. Strychnos-Präparate, welche bei gleichem Gehalt an Gesamtalkaloid mehr Strychnin enthalten, werden daher wirksamer sein, als diejenigen, welche hauptsächlich Brucin führen.

Sowohl der Gehalt der Brechnüsse an Gesamtalkaloid, als auch das Verhältnis des Strychnins zum Brucin wird innerhalb sehr weiter Grenzen verschieden angegeben. Da bislang aber nach unvollkommenen Methoden gearbeitet ist, so erschien mir eine nach einer zuverlässigen Methode ausgeführte Untersuchung der im Handel befindlichen Strychnosamen verschiedener Provenienz auf den Gehalt an Gesamtalkaloid, wie

¹) Vierteljahrschr. f. ger. Med. 23, 78.